

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003.09.17

申 请 号： 03151008.6

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 聚异戊二烯绿色手套及其相关产品的制备

申 请 人： 上海生大企业有限公司

发明人或设计人： 苏宗球

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 景 川

2004 年 10 月 11 日

权利要求书

1. 一种聚异戊二烯胶乳及其绿色乳胶手套和相关产品的制备方法，过程如下：
 - 1) 聚异戊二烯乳液的制备
 - 2) 异戊二烯与丙烯酸酯、苯乙烯及有机羧酸聚合
 - 3) 聚异戊二烯乳液的硫化配制
 - 4) 采用浸渍法制备绿色乳胶手套
2. 根据权利要求1所述聚异戊二烯乳液是由异戊二烯单体经乳液聚合而成的乳液，该乳液的乳胶粒大小与均匀性可控制。
3. 根据权利要求1所述的异戊二烯与丙烯酸酯、苯乙烯以及有机羧酸聚合是指异戊二烯与丙烯酸酯、苯乙烯等单体共聚而成的乳液。
4. 根据权利要求1所述的聚异戊二烯乳液的硫化配制是指在异戊二烯乳液中加入硫磺、硫化促进剂以及防老剂等，加入量为1~10%。
5. 根据权利要求3所述的丙烯酸酯是指丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(EHA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)与甲基丙烯酸丁酯(BMA)等的一种或多种单体。
6. 根据权利要求3所述的有机羧酸是指丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、顺丁烯二酸、反丁烯二酸以及亚甲基丁烯二酸等的一种或多种，用量可为1~10%。
7. 根据权利要求3所述的聚合配制乳液中丙烯酸酯重量百分比为10~50%。
8. 根据权利要求3所述的聚合配制乳液中苯乙烯重量百分比为10~50%。
9. 根据权利要求1所述的聚异戊二烯乳液的固含量为15~50%，水乳液的pH为5.0~10.0。
10. 根据权利要求1所述的聚异戊二烯绿色手套是采用浸渍法成型工艺，主要通过浸渍凝固剂，用离子沉积法进行胶凝和成膜的。
11. 根据权利要求10所述的聚异戊二烯手套浸渍法所用的凝固剂是阳离子盐及一些助剂组成的溶液。
12. 根据权利要求11所述的凝固剂的阳离子盐可以是钙离子、锌离子以及铝离子的盐酸盐、硝酸盐。用量可为5~40%。
13. 根据权利要求11所述的用于凝固剂的助剂可以是淀粉、阿拉伯胶等，用量可为0.1~10%。
14. 根据权利要求10所述的聚异戊二烯绿色手套的膜厚为0.05~0.5mm 理想厚度为0.08~0.20mm，膜的拉伸强度大于8MPa，延伸率大于800%。

说明书

聚异戊二烯胶乳手套及其相关产品的制备

本发明涉及一种制备聚异戊二烯乳液及其胶乳手套和相关产品的方法。

随着人们环保和自身安全健康意识的增强，对于一次性手套及其它一次性产品的生产、应用以及回收提出了更高的要求，人们日常生活中对于环保型产品的需求愈来愈高，那些对环境造成污染的产品正逐步被淘汰。

目前市场上大量存在的一次性医用检查手套种类繁多，包括 PVC 手套、天然胶乳手套、合成胶乳手套以及它们的复配胶乳手套，已广泛应用于人们的日常生活、医疗卫生、国防军事以及电子探测等各个方面。PVC 手套由于其强度高、价格低而广泛应用于医疗、日常生活等各个领域，但由于 PVC 很难降解，对环境造成污染，且透气性较差，给人以不舒适的感觉，且 PVC 手套的生产过程和废弃物处理不符合环保要求，所以 PVC 手套在欧美一些国家已开始禁止使用。天然胶乳手套由于价格低，大量应用于外科医用手套、工业手套、家用手套、避孕套、绝缘手套等，但由于天然胶乳中酪蛋白的存在，容易引起皮肤过敏，且有难闻的味道产生。合成胶乳主要有氯丁橡胶、丁腈橡胶、氯苯橡胶、丁苯橡胶及其它们的共混和共聚物等，由于这些胶乳制品不会因蛋白的存在引起皮肤过敏，且耐油和耐化学品性能优，耐氧和臭氧化、低渗透、抗穿透性能优于天然胶乳制品，而手感与天然胶乳制品一样。其中氯丁和丁腈胶乳制品已产业化，但氯丁胶乳制品的回收处理和丁腈胶乳及其制品的刺激性气味等又影响了它们的推广应用。离子型溶液聚合制备的聚异戊二烯在橡胶方面的应用已有较多的研究。自由基乳液聚合制备的聚异戊二烯胶乳制品具有优良很高的强度、较好的外观、手感和相对较低的成本。但聚异戊二烯在成膜方面稍有欠缺。因此，用聚异戊二烯制备乳胶手套，充分发挥聚异戊二烯的优点，避免和克服其不足之处，是本发明的关键所在。

天然胶乳与合成胶乳及其制品研究已有报道，胶乳可以复配后形成单膜，也可由不同胶乳形成多层膜。日本公开特许公告 09310209 (1997) 报道了去蛋白天然胶乳与丁腈胶乳复配，经浸渍制得的胶乳手套具有耐油不泛黄的特性。日本公开特许公告 11081014 (1999) 和 200199112 (2000) 则介绍了在天然胶乳中加入胶体二氧化硅可提高胶乳手套的抗撕拉性与易脱卸性。世界专利 WO9924507 报道了氯丁与丁腈复配胶乳的浸渍回弹性好，且无过敏性。欧洲专利 EP744418 描述了用水合无机盐作丁二烯-甲基丙烯酸甲酯胶乳型发泡橡胶的阻燃剂。美国专利 5985955 (1999) 将聚氨酯涂层于天然胶乳制品表面，形成防水、抗有机溶剂的乳胶手套。聚丙烯酸酯乳液在涂料方面的应用非常广泛，聚丙烯酸酯的特性可应用到乳胶手套中以提高乳胶手套的性能和使用范围。

本发明的目的是在常压下通过自由基乳液聚合制成聚异戊二烯乳液，也可以加入苯乙烯、丙烯酸酯以及有机羧酸等单体进行共聚，该水性胶乳中混入水可分散硫化助剂，经浸渍成型后成为聚异戊二烯胶乳手套，应用于医疗卫生、电子工业、国防科技以及日常生活等领域。

本发明详述如下：

1. 聚异戊二烯乳液是由异戊二烯 (IP) 或异戊二烯 (IP) 与苯乙烯 (St)、丙烯酸甲酯 (MA)、丙烯酸乙酯 (EA)、丙烯酸丁酯 (BA)、丙烯酸异辛酯 (EHA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸丁酯 (BMA)、丙烯酸 (AA)、甲基丙烯酸 (MAA)、顺丁烯二酸、反丁烯二酸以及亚甲基丁烯二酸等一种或多种单体多元共聚而成。
2. 制备聚异戊二烯乳液的乳化剂为阴离子型乳化剂和非离子型乳化剂复配而成，阴离子型乳化剂为十二烷基硫酸钠 (SDS)、十二烷基磺酸钠、OS 乳化剂等，非离子型乳化剂为壬基酚聚氧化乙烯，如 op-10。乳化剂的摩尔用量为单体量的 3~50%，理想用量为 5~30%。
3. 聚异戊二烯乳液聚合所用的引发剂为氧化还原引发体系，其中氧化剂可以是水溶性的过硫酸盐，如：过硫酸铵、过硫酸钾，也可以是油溶性的过氧化物，如：过氧化苯甲酰 (BPO)，异丙苯过氧化氢等；还原剂可以是亚硫酸氢钠、硫酸亚铁等。引发剂的用量为单体量的 0.1~5%，理想用量为 0.3~3%。
4. 异戊二烯乳液聚合中，常加入助还原剂、络合剂、沉淀剂等维持亚铁离子的浓度，从而保持反应平稳。常用的助还原剂有甲醛次硫酸盐 (雕白粉)、络合剂可以是乙二胺二乙酸盐 (EDTA)、沉淀剂可以是焦磷酸盐。
5. 聚异戊二烯乳液是通过半连续加料方式加料，即先将 10% 的单体与引发剂、还原剂以及乳化剂一次性投入反应釜中，反应约 1 小时后，再将剩余的单体及其它原料滴加入反应釜中，最后在一定条件下反应一定时间后而成的。
6. 聚异戊二烯乳液中加入的硫化剂为硫磺、硫化促进剂、防老剂等。常用次磺酰胺类及秋兰姆类作为硫化促进剂，用量为 0.5~10%，理想用量为 1~5%。
7. 聚异戊二烯乳液中加入硫磺等助剂后，须静置一段时间进行熟化，再通过凝固剂浸渍成型为手套。
8. 聚异戊二烯乳液用凝固剂浸渍成型为手套，凝固剂为阳离子型盐与助剂组成的溶液，阳离子为钙、锌以及铝离子的盐酸盐或硝酸盐，用量为 5~40%，理想用量为 10~30%。
9. 聚异戊二烯乳液浸渍后，在 60~170℃ 内干燥固化成型为手套，膜厚 0.05~0.50 毫米，膜的拉伸强度大于 8Mpa，延伸率大于 800%。

实例 1

本例示出用表 1 各组分制备水性聚异戊二烯胶乳的过程。

表 1

| 组分 | 重量份数 |
|--------------------|------|
| IP | 100 |
| AA | 5 |
| EDTA | 0.2 |
| 焦磷酸钠 | 4 |
| SFS (?) 用中文 | 0.2 |
| OP-10 | 1 |
| OS | 5 |
| BPO | 0.8 |
| FeSO ₄ | 0.8 |
| NaHCO ₃ | 1 |
| 去离子水 | 160 |

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计以及氮气导管的 500ml 四口烧瓶中加入 10 份 IP、MAA 及 BPO、2/3 乳化剂、1/10 FeSO₄、全部的焦磷酸钠、EDTA、SFS、NaHCO₃ 以及适量去离子水，室温搅拌 30 分钟，水浴恒温 30℃，反应 30 分钟，在 3~6 小时内以氮气保护，同时滴加 IP、MAA、BPO 的混合液以及剩余的乳化剂及引发剂，滴加完毕后继续反应 12~20 小时后，开大氮气，去除剩余单体，得到稳定的白色乳液，乳液 pH 为 6.1，固含量为 34.2%，粘度为 12cp (25℃)。

在 400ml 烧杯中加入 100 份聚异戊二烯乳液，200rpm 下缓慢加入 2.5 份硫磺、2 份防老剂、2 份促进剂以及 2 份氧化锌，搅拌使助剂与乳液混合均匀。用硝酸钙型凝固剂，采用离子沉积法，通过陶瓷型手模，进行浸渍成型，再经 60~170℃干燥，得到透明胶乳手套，膜厚 0.13 毫米，500%定伸强度为 7.0Mpa，膜的手感好、回弹性强。

实例 2

制备过程同实例 1，但配方中 AA 换成等当量的 MAA，所得分散液性能为 pH 为 6.5，固含量 35%，粘度为 13cp (25℃)，膜厚 0.13 毫米，500%定伸强度为 7.5Mpa，膜的回弹性好。

实例 3

制备过程同实例 1，但配方中 AA 换成等当量的反丁烯二酸，所得分散液性能为 pH 为 6.5，固含量 35%，粘度为 13cp (25℃)，膜厚 0.13 毫米，500%定伸强度为 6.8 Mpa，膜的手感及回弹性好。

实例 4

制备过程同实例 1，但配方中的 AA 换成等当量的亚甲基丁烯二酸，所得分散液的性能为 pH6.4，粘度为 14cp (25℃)，固含量 35.2%，膜厚 0.14 毫米，500%定伸强度为 7.2Mpa，膜的回弹性好。

实例 5

本例示出用表 2 各组分制备水性聚异戊二烯胶乳的配比。

表 2

| 组分 | 重量份数 |
|--------------------|------|
| IP | 60 |
| EA | 15 |
| BA | 25 |
| MAA | 3 |
| AA | 3 |
| EDTA | 0.2 |
| 焦磷酸钠 | 4 |
| SFS (?) 中文 | 0.2 |
| NaHCO ₃ | 1 |
| OS | 5 |
| OP-10 | 0.8 |
| BPO | 0.8 |
| FeSO ₄ | 0.8 |
| 去离子水 | 180 |

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计以及氮气导管的 500ml 四口烧瓶中加入 10 份 IP、EA、BA、AA 及 MMA 的混合液、2/3 乳化剂、1/10 FeSO₄、全部的焦磷酸钠、EDTA、SFS、NaHCO₃ 以及适量去离子水，室温搅拌 30 分钟，水浴恒温 30℃，反应 30 分钟，在 3~6 小时内以氮气保护，同时滴加剩余单体以及剩余的乳化剂及引发剂，滴加完毕后继续反应 12~20 小时后，开大氮气，去除剩余单体，得到稳定的白色乳液，乳液 pH 为 6.4，固含量为 34.8%，粘度为 14cp (25℃)，浸渍膜厚 0.13mm，500%定伸强度为 6.8Mpa，膜的回弹性好。

实例 6

本例示出用表 3 各组分制备水性聚异戊二烯、苯乙烯胶乳的配比。

表 3

| 组分 | 重量份数 |
|--------------------|------|
| IP | 70 |
| MAA | 5 |
| St | 30 |
| EDTA | 0.2 |
| 焦磷酸钠 | 4 |
| SFS | 0.2 |
| NaHCO ₃ | 1 |
| OS | 5 |
| OP-10 | 0.8 |
| BPO | 0.8 |
| FeSO ₄ | 0.8 |
| 去离子水 | 180 |

制备过程同实例 4，所得分散液性能为 pH6.4，固含量 35%，粘度为 15cp (25℃)，膜厚 0.14 毫米，500%定伸强度为 7.4Mpa，膜的回弹性好。